



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : C08G 69/18, 69/20, C08J 5/04, C08K 7/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/58387 (43) Date de publication internationale: 5 octobre 2000 (05.10.00)
--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00749

(22) Date de dépôt international: 24 mars 2000 (24.03.00)

(30) Données relatives à la priorité:  
99/04118 26 mars 1999 (26.03.99) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FAULHAMMER, Heike [FR/FR]; 4, rue Robert Lindet, F-27300 Bernay (FR). BIENSAN, Michel [FR/FR]; 28, allée des Sylvains, F-64140 Lons (FR). VICTORIEN, Franck [FR/FR]; 7, rue Roger Bastion, F-14000 Caen (FR). VIVIER, Thierry [FR/FR]; 18, rue des Terriers, F-27470 Serquigny (FR).

(74) Mandataire: NEEL, Henry; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR ANIONIC POLYMERIZATION OF LACTAMES

(54) Titre: PROCEDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE LACTAMES

(57) Abstract

The invention relates to a novel method for anionic polymerization of lactames, wherein (a) a catalyst that is capable of creating a lactamate is placed in a solution in the melted lactame (i) along with (ii) a regulator chosen from amides of formula R1-NH-CO-R2, wherein R1 can be substituted by a radical R3-CO-NH- or R3-O- and R1, R2, R3 represent an aryl, alkyl or cycloalkyl radical, whereby the temperature of the reaction mixture ranges between the melting temperature of lactame and 15 °C above in order to ensure good stability; (b) the solution from step (a) is introduced into a mixing device and is heated to a sufficient temperature so that mass polymerization of the lactame can be obtained in a maximum of 15 minutes; (b) is usually a continuous reactor, e.g. an extruder, but it can be replaced by a mould.

(57) Abrégé

L'invention concerne un nouveau procédé de polymérisation anionique de lactames dans lequel: (a) on met en solution dans le lactame fondu (i) un catalyseur capable de créer un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être substitué par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle; la température de ce mélange réactionnel étant comprise entre la température de fusion du lactame et 15 °C au-dessus afin d'assurer sa bonne stabilité; (b) la solution de l'étape (a) est introduite dans un dispositif mélangeur puis est chauffée à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame en 15 minutes au plus; (b) est habituellement un réacteur continu, par exemple une extrudeuse; mais on peut la remplacer par un moule.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

## PROCEDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE LACTAMES

[Domaine de l'invention]

5           La présente invention concerne un procédé de polymérisation anionique de lactames en masse avec un système catalytique ayant une grande stabilité à température élevée. Ce procédé fonctionne en continu ou en discontinu, en effectuant la polymérisation du lactame en présence d'un polymère on obtient un alliage, on peut aussi opérer en présence de charges  
10   telles que des fibres de verre pour obtenir un matériau composite. Le système catalytique est un mélange d'une base forte suffisamment forte capable de donner un lactamate et d'un amide ou d'un bisamide. Ce système catalytique est mis en solution dans le lactame, s'agissant par exemple du lactame 12 cette solution est stable 24 heures à 160°C. Il suffit de chauffer entre 200 et 350 °C  
15   de préférence entre 230 et 300°C pour qu'il y ait polymérisation en quelques minutes.

[L'art antérieur et le problème technique]

20           La demande de brevet BE 1 007 446 A3 publiée le 4 juillet 1995 décrit la polymérisation du caprolactame en présence de lactamate (de sodium ou de potassium), de fibres de poly ( p-phenylene terephtalamide ) (PPTA), et d'un produit choisi parmi (i) les polyisocyanates bloqués par des lactames et (ii) les acyllactames tels que par exemple le terephtaloyl biscalaprolactame ou l'adipoyl  
25   biscalaprolactame. Ces polyisocyanates bloqués et ces acyllactames sont des imides ou des bisimides et non pas des amides ou des bis amides.

          L'ouvrage book of abstracts 212 ACS meeting (1996) au chapitre 19 pages 255 à 266 publié en 1998 par l'américain chemical society décrit la polymérisation du caprolactame en présence de lactamate et de N-  
30   acyllactames, c'est le même procédé que dans l'art antérieur précédent. Ceci veut dire que les deux composants du système catalytique sont séparément mélangés avec le lactame et mis en contact dans le réacteur de polymérisation

soit en batch, soit en continu. Ce procédé a comme inconvénient qu'il est demandé au niveau de procédé de doser précisément ces deux flux du mélange réactionnel afin d'obtenir un produit avec des caractéristiques souhaitées.

5 La demande EP 786 483 décrit la polymérisation de lactames à l'aide d'une solution d'un lactamate et d'un imide dans le lactame qu'on verse dans le lactame à polymériser. Ce système catalytique n'est pas stable, s'agissant du lactame 12 il réagit dès 175°C.

10 La demande FR 2 291 231 décrit la polymérisation des lactames en présence d'un système catalytique constitué (i) d'un produit choisi parmi le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins et (ii) d'un produit choisi parmi les isocyanates organiques, les urées, les amides, et les chlorures d'acides. L'exemple ne décrit que l'usage de l'hydruire de sodium et d'un promoteur sans en préciser le nom. L'extrudeuse est alimentée par le  
15 mélange de lactame d'hydruire et de promoteur à 170°C l'extrudeuse étant à 250°C. Il n'est rien écrit ou suggéré sur un stockage de cette solution de composition inconnue et encore moins sur sa stabilité.

20 Le brevet FR 1 565 240 décrit la polymérisation du lactame 12 dans le toluène à l'aide de méthylate de sodium et d'un amide tel que l'acetanilide. La réaction se fait dans un tube de verre chauffé à 197°C.

#### [Brève description de l'invention]

25 La demanderesse a maintenant mis au point un nouveau procédé de polymérisation anionique de lactames dans lequel:

(a) on met en solution dans le lactame fondu (i) un catalyseur capable de créer un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule  $R_1-NH-CO-R_2$  dans laquelle  $R_1$  peut être substitué par un radical  $R_3-CO-NH-$  ou  $R_3-O-$  et dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle; La température de ce mélange réactionnel étant comprise entre la  
30 température de fusion du lactame et 15°C au dessus,

(b) la solution de l'étape (a) est introduite dans un dispositif mélangeur puis est chauffée à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame en 15 minutes au plus.

Les inventeurs ont découvert que cette solution de l'étape (a) était  
5 particulièrement stable.

Selon une deuxième forme de l'invention on introduit aussi dans l'étape (b) du lactame fondu ne contenant pas le mélange de catalyseur et de régulateur c'est à dire que la solution de l'étape (a) est un mélange maître, elle contient plus de catalyseur et de régulateur qu'il n'est nécessaire pour  
10 polymériser le lactame dans lequel ils sont dissous.

Selon une troisième forme de l'invention la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus selon la deuxième forme de l'invention soit  
15 selon une combinaison quelconque de ces possibilités.

Selon une quatrième forme de l'invention la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus selon la deuxième forme de l'invention soit selon une  
20 combinaison quelconque de ces possibilités. On peut aussi combiner la troisième et la quatrième forme de l'invention.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention l'étape (b) est remplacée par l'étape (b1) dans laquelle la solution de l'étape (a) est introduite dans un moule puis est chauffée à une température suffisante pour obtenir la  
25 polymérisation en masse du lactame en 15 minutes au plus, on obtient ainsi directement un objet en polyamide (technologie dite "RIM"). Ce deuxième mode peut aussi s'effectuer selon plusieurs formes comme ci dessus.

Selon une deuxième forme du deuxième mode on ajoute du lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur dans l'étape (b1) en plus de la  
30 solution de l'étape (a) qui est un mélange maître, ce lactame fondu est éventuellement mélangé en ligne avec celui provenant de l'étape (a) avant introduction dans le moule.

Selon une troisième forme du deuxième mode la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution de l'étape (a) soit dans le moule soit dans le lactame fondu qu'on ajoute dans la deuxième forme en plus de celui provenant de (a) soit encore lors du mélange en ligne dans cette deuxième forme soit une

5 combinaison de toutes ces possibilités.

Selon une quatrième forme du deuxième mode la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution de l'étape (a) soit dans le moule soit dans le lactame fondu qu'on ajoute dans la deuxième forme en plus de celui provenant de (a) soit encore lors du mélange en ligne dans cette deuxième forme soit une

10 combinaison de toutes ces possibilités. On peut aussi combiner la troisième et la quatrième forme de l'invention.

15 [Description détaillée de l'invention]

**A titre d'exemple de lactames** on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le  $\beta,\beta$ -diméthylpropiolactame, le  $\alpha,\alpha$ -diméthylpropiolactame, l'amyolactame, le caprolactame, le capryllactame et le lauryllactame.

20 L'invention est particulièrement utile pour le caprolactame et le lauryllactame.

**Le catalyseur** est une base suffisamment forte pour créer un lactamate. A titre d'exemple de catalyseur on peut citer le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium.

25

**S'agissant du régulateur** et des radicaux R1, R2, R3 des exemples de radicaux aryles peuvent être le phényle, le para-tolyle, l' $\alpha$ -naphtyle. Des exemples d'alkyles peuvent être de radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, et n-butyle, et un exemple d'un radical cycloalkyle est le cyclohexyle.

Les amides préférés sont ceux dans lesquels R1 et R2 identiques ou différents est le phényle ou un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone, R1 pouvant être substitué par R3-O- et R3 étant un alkyle ayant au plus 5 atomes

30

de carbone. On peut citer par exemple l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acetamide, le N-éthyl-acetamide, le n-méthyl-formamide et le (4-éthoxy-phényl)acetamide. D'autres amides préférés sont les alkylènes bis amides tels que l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide.

5 Le rapport du catalyseur sur le régulateur, en moles, peut être compris entre 0,5 et 2 et de préférence entre 0,8 et 1,2. Pour le régulateur il s'agit du nombre de moles de groupements amides.

La proportion de catalyseur dans le lactame peut être comprise entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de lactame et de préférence entre 0,3 et 1,5.

10 S'agissant de la première forme de l'invention, du premier ou du deuxième mode, ce sont ces proportions de catalyseur et de régulateur qui sont dans le lactame de l'étape (a). S'agissant de la deuxième forme de l'invention, du premier ou du deuxième mode c'est à dire si la solution de l'étape (a) est un mélange maître, les proportions dans la solution de l'étape (a) sont plus élevées

15 mais on respecte ces proportions (0,1 à 5 pour 100 moles de lactame) par rapport à tout le lactame engagé dans la polymérisation à l'étape (b) ou (b1). Avantageusement la proportion de catalyseur dans cette solution de l'étape (a) considérée comme mélange maître est comprise entre 5 et 50 moles pour 100 moles de lactame. Quant aux autres formes de l'invention, du premier ou du

20 deuxième mode, on respecte ces proportions (0,1 à 5 pour 100 moles de lactame) par rapport à tout le lactame engagé dans l'étape (b) ou (b1).

Le catalyseur et le régulateur sont ajoutés dans le lactame fondu préalablement déshydraté et inerté. La température de la solution stable de l'étape (a) est en général comprise entre la température de fusion et 15°C au-

25 dessus. S'agissant du lactame 12 cette température est comprise entre 155 et 180°C et de préférence entre 160 et 170°C. On opère à la pression atmosphérique, il n'est pas nécessaire de compliquer les appareillages puisque la pression est sans effet sur la polymérisation. On peut par contre effectuer des distillations sous vide pour déshydrater le lactame, éventuellement le

30 catalyseur et le régulateur.

Dans l'étape (b) ou (b1) le lactame, le catalyseur, le régulateur et éventuellement le polymère (A) et/ou les charges sont portés à une température

suffisante pour obtenir la polymérisation en masse de tout le lactame. Plus cette température est élevée plus la réaction est rapide. Par exemple pour le lactame 12 cette température est comprise entre 200 et 350°C et de préférence entre 230 et 300°C. S'agissant du caprolactame cette température est comprise entre 200 et 350°C et de préférence entre 230 et 300°C. Il est recommandé que la température qu'on choisit pour la polymérisation soit supérieure à la température de fusion du polymère obtenu. La durée de la polymérisation est en général inférieure à 15 minutes et en général de l'ordre de 2 à 5 minutes. L'étape (b) peut s'effectuer dans tout dispositif de réacteurs continus utilisés pour la polymérisation à l'état fondu tel qu'un malaxeur ou une extrudeuse. L'étape (b1) est effectuée dans les dispositifs habituels de la technologie "RIM".

La troisième forme de l'invention, du premier ou du deuxième mode, est particulièrement utile pour préparer des mélanges (ou alliages) de polymères. En polymérisant le lactame en présence du polymère (A) on obtient un mélange beaucoup plus intime du polylactame (polyamide) et du polymère (A) que par le procédé habituel de mélange (ou malaxage) à l'état fondu du polymère (A) et du polyamide. Il en est de même dans la quatrième forme de l'invention, du premier ou du deuxième mode, ou il en résulte un meilleur contact entre le polyamide et les charges. Le polymère (A) peut être en partie solubilisé dans le lactame ou introduit dans le dispositif de l'étape (b) ou (b1) à l'état fondu ou sous forme solide finement divisée (entre 0,1 et 10 µm par exemple). On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant plusieurs polymères (A).

**A titre d'exemple de polymère (A)** on peut citer les polyoléfines éventuellement fonctionnalisées, les polyamides, le polyphénylène oxyde. S'agissant du polymère (A) qui est une polyoléfine elle peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier on a décrit ci dessous des polyoléfines fonctionnalisées (A1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (A2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (A2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :



- les homo polymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène .

- 5 - les homopolymères ou copolymères du propylène.
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS),
- 10 styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides
- 15 carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle, la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ; de tels motifs réactifs sont les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer

20 les polyoléfines précédentes (A2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides

25 carboxyliques tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 40/60 et 90/10, ledit mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.

30 La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de

glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

- du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;
- 5 - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS),
- 10 styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- 15 - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères .

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de

20 polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-0342066).

La polyoléfine fonctionnalisée (A1) peut aussi être un co- ou ter polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.

25 A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou
- 30 anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;

- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

5 Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (A1) ou (A2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

10 Les copolymères mentionnés ci-dessus, (A1) et (A2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfinés peuvent aussi varier dans un large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, 15 abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238.

Avantageusement les polyoléfinés fonctionnalisés (B1) sont choisis parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide 20 carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les Lotader® de la Demanderesse ou des polyoléfinés greffés par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de la Demanderesse ainsi que des ter polymères de 25 l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth) acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.

Le lactame peut être le caprolactame ou le lauryllactame ou leur 30 mélange, le polymère (A) peut être le PA 6 ou le PA 12. On peut utiliser toute combinaison de ces possibilités.

A titre d'exemple de charge dans la quatrième forme de l'invention, du premier ou du deuxième mode, on peut citer les fibres de verre ou de carbone.

Les polyamides de l'invention peuvent aussi contenir des additifs tels que:

- 5       - des colorants ;
- des pigments ;
- des azurants ;
- des anti-oxydants ;
- des stabilisateurs UV.

- 10   Ces additifs pouvant être introduits au cours de la polymérisation pourvu qu'ils soient inertes vis à vis de la polymérisation anionique des lactames.

Dans les exemples suivants on caractérise les polyamides obtenus par leur viscosité inhérente. La viscosité inhérente ( $\eta$ ) est mesurée par viscosimètre UBBELHODE à 25°C dans le metacresol pour 0,5 g de polymère dans 100 ml  
15 de metacresol. Ce principe est décrit dans ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vol. A 20, p. 527 - 528 (1995 - 5e édition).

On caractérise aussi les polyamides par mesure de leur masse qu'on mesure par GPC (gel permeation chromatography) aussi appelée SEC (steric exclusion chromatography). Dans la présente demande le terme SEC désigne  
20 la mesure des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique. Cette technique, et plus particulièrement son application aux polyamides et aux polyamides blocs polyethers est décrite dans "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)".

25   [Exemples]

### Exemple 1

On essaie différents régulateurs.

#### Mode opératoire:

- 30   1. Préparation du mélange réactionnel

Le lactame 12 sodé à 25% molaire est préparé préalablement de la façon suivante:

- environ 20% d'une certaine quantité de lactame 12 sont distillés sous azote et sous vide de façon à en assurer la déshydratation.

- 25% molaires de sodium sont introduits par petites quantités dans la partie non distillé du lactame. Cette addition se fait sous balayage d'azote et sous agitation, à une température inférieure à 100°C.

## 2. Polymérisation:

Le mélange est inerté et porté à 260°C. La polymérisation débute par introduction de 1% molaire d'acétanilide.

### Résultats obtenus :

Régulateur (1% molaire) et 1% de NaH	Temps de polymérisation (Min)	visco.inh. (0.5% en poids dans le m- crésol)
acétanilide	11.87	1.2
4-éthoxy-phényl)acétamide	12.27	1.18
benzanilide	12.6	1.15
N-méthyl-acétamide	12.4	1.24
N-éthyl-acétamide	13.41	1.3
N-méthyl-formamide	11.94	1.45

## Essais à 270°C

### Mode opératoire

L'acétanilide ou le N,N' éthylène bis stéaramide, le NaH et le L12 respectivement L6 sont pesés dans un réacteur et inertés. Les mélanges réactionnels L6 et L12 sont préparés à 160 °C. Le début de la réaction se fait par chauffage à 270°C. Le temps de polymérisation donné est le temps de montée en couple :

Régulateur (x% molaire) et x% de NaH par rapport au lactame	Temps de polymérisation (Min)	visco.inh. (0.5 % en poids dans le m- crésol)	Lactame
acétanilide (0.96/0.96)	2-3	1.22	L12
éthylène bis stéaramide (0.48/0.97)	2-3	1.1	L12
éthylène bis stéaramide (0.19/0.37)	2-3	1.1	L6

Acétanilide : 1 fonctionnalité par mol

EBS : 2 fonctionnalités par mol

## 5 Exemple 2

On montre la stabilité de la solution (a)

### A- Mélange acétanilide / NaH / L12.

Mode opératoire (maintien à 160°C) :

- 10 L'acétanilide, le NaH et le L12 (lactame 12) sont pesés dans un réacteur inerté. Le mélange est porté et maintenu à 160°C sous atmosphère anhydre. Le taux de L12 a été évalué par chromatographie.

durée essais stabilité 160°C.	%L12 résiduel	% molaire par rapport au lactame acét./HNa
(2h)	98.1	0.98 / 1.1
(4h)	96.1	0.95 / 1.06
(7h)	97.9	0.95 / 1.06
(24h)	99.2	0.95 / 1.06
(48h)	49.1	1.1 / 1.1

15

### B- Mélange N,N' éthylène bis stéaramide (EBS).

Mode opératoire (maintient à 160°C) :

L'EBS, le NaH et le L12 (L6) sont pesés dans un réacteur inerté. Le mélange est porté et maintenu à 160°C sous atmosphère anhydre. Après le taux de L12 (L6) a été évalué.

durée essais stabilité 160°C.	% Lactame résiduel	% molaire par rapport au Lactame EBS / HNa	Lactame
(24h)	92	0.57 / 1.1	L12
(24h)	98	0.55 / 1.0	L6

5 EBS = Ethylène bis stearamide : 2 fonctionnalités par mol

On montre maintenant la réactivité après le stockage.

10 Mode opératoire: préparation de l'acétanilide sodé.

Dans un ballon de 6l à 3 tubulures muni d'une agitation puissante, d'un séparateur d'eau et contenant 4l de benzène, on verse 40g de soude finement pulvérisée. On maintient l'ébullition de façon à entraîner les trace d'eau éventuelles, puis on ajoute 135g (1mole) d'acétanilide. L'avancement du déplacement d'équilibre est suivi par la quantité d'eau entraînée par le benzène. On récupère ainsi dans le séparateur d'eau 92 à 94% de la quantité théorique en 8 heures environ.

Le benzène est évaporé à 60°C / 20mm, puis à 60°C / 0.5 mm.

20 Le spectre infrarouge de l'acétanilide sodé présente une bande intense caractéristique de la structure  $[N-C=O]^- Na^+$  à 1563  $cm^{-1}$ . Il ne subsiste qu'un léger épaulement à 1665  $cm^{-1}$  caractéristique du carbonyle libre de l'acétanilide. Il y a disparition de la bande NH à 3400  $cm^{-1}$ . On peut donc évaluer à moins de 5% la quantité d'acétanilide libre restant dans l'acétanilide sodé par cette méthode.

Mode opératoire: Stabilité du mélange réactionnel puis sa réactivité

Série a :

Une série de tubes contenant du lactame 12 et 1% molaire d'acétanilide sodé a été chauffé à 165°C. Le lactame 12 des échantillons a été extrait de la façon suivante: extraction de l'échantillon en Soxhlet pendant 2 heures à l'éthanol, suivie d'un étuvage pendant 16 heures à 150°C / 0.3mm

- 5 Le démarrage de la polymérisation n'a lieu qu'après 32 heures et son évolution est très lente.

2 tubes maintenus à 165°C pendant 64 heures ont été chauffés à 270°C. La polymérisation a eu lieu normalement pour conduire à un PA de visco.inh.=1.28.

10

### Série b :

- 15 Le mélange réactionnel en utilisant le L12 est fondu à 160°C, maintenu à cette température avec différentes durées, puis la polymérisation se fait en augmentant la température à 270°C.

Réf. essais	visco.inh	GPC			CPG:	% molaire régulateur./naH par rapport à 100 mol Lactame
		Mw	Mn	Ip		
Essais réactivité (160°C puis 270°C)	dl/g	g/mol	g/mol		% L12 résiduel	
<b>Acétanilide</b>						
(1h)	1.18	25120	11260	2.25	0.19	1.1 / 1.1
(6h)	1.18	25230	10730	2.35	0.2	1.1 / 1.1
(22h45)	1.15	24510	11170	2.2	0.22	1.1 / 1.1
(48h)	1.11	23200	9175	2.55	0.25	1.1 / 1.1
<b>EBS</b>						
(30 min)	1.1	19200	9000	2.15	0.19	0.48/0.97
(6h)	1.08	17800	7700	2.3	0.16	0.57/1.1

Acétanilide : 1 fonctionnalité par mol

EBS = Ethylène bis stearamide : 2 fonctionnalités par mol



**Exemple 3****Polymérisation en batch selon différents modes opératoires****Mode opératoire:**

Le lactame 12 sodé à 25% molaires est préparé préalablement de la façon suivante:

- environ 20% d'une certaine quantité de lactame 12 sont distillés sous azote et sous vide de façon à en assurer la déshydratation.

- 25% molaires de sodium sont introduits par petites quantités dans la partie non distillée du lactame. Cette addition se fait sous balayage d'azote et sous agitation, à une température inférieure à 100°C.

**Polymérisation:**

Le mélange est inerté et porté à 260°C. La polymérisation débute par introduction de 1% molaire d'acétanilide.

<b>Régulateur (1% molaire) et 1% de NaH</b>	<b>Temps de polymérisation (min.)</b>	<b>visco.inh. (0.5% en poids dans le m- crésol)</b>
acétanilide	11.87	1.2

**Mode opératoire « polymérisation directe » à 270°C:**

L'acétanilide ou le N,N' éthylène bis stéaramide, le NaH et le L12 sont pesés dans un réacteur et inertés. Le début de la réaction se fait par chauffage à 270°C.

Tableau d'essais à 270°C.

Régulateur	% molaire par rapport à L6 resp. L12		GPC			Viscosité inhérente	% massique L12/L6
			Mw	Mn	Ip		
	HNa	régulateur	g/mol	g/mol		dl/g	
Acét	0.63	0.97	34150	13000	2.6	1.26	100/0
Acét	1	0.97	28550	13100	2.2	1.25	100/0
EBS	1	0.57	17300	7300	2.35	1.03	100/0
EBS	0.65	0.32	30200	12600	2.4	1.41	100/0
EBS	0.38	0.19	25700	12900	2.0	-	0/100
EBS	0.47	0.24	30900	17700	1.75	1.32	50/50
EBS	0.51	0.25	-	-	-	1.25	60/40
EBS	0.54	0.27	11600	22900	2.0	1.19	70/30
EBS	0.57	0.29	13700	27500	2.0	1.20	80/20
EBS	0.61	0.31	17500	33100	1.9	1.44	90/10

- 5 Acét = Acétanilide : 1 fonctionnalité par mol  
EBS = Ethylène bis stearamide : 2 fonctionnalités par mol

10

Mode opératoire pour 30 kg du L12 :

- Le mélange L12+régulateur est fondu à 160°C (mélange préalablement inerté),  
15 puis le NaH est introduit, après quoi le mélange est porté aux températures  
figurant ci-après:

% molaire par rapport au Lactame acét./HNa	visco. inh.	GPC			% L12 résiduel	T °C matière
		Mw	Mn	Ip		
1 / 1	1.17	28600	14000	2.05	0.13	222
1 / 1	1.17	27400	12700	2.16	0.2	223
1 / 1	1.18	27100	13000	2.1	0.15	230
1.6 / 1.6	0.86	18300	8800	2.09	0.13	226
1 / 1	1.2	26600	12000	2.24	0.15	246
1.28 / 1.28	0.97	22200	10200	2.17	0.13	232

Acét = Acétanilide : 1 fonctionnalité par mol

% molaire par rapport au Lactame HNa/EBS	visco.  inh.	GPC			% L12  résiduel	T °C  matière
		Mw	Mn	Ip		
2 / 1	1.25	27400	13200	2.05	0.28	235
2 / 1	1.08	19700	9600	2.05	0.33	252
2 / 1	1.32	25900	12900	2	0.16	240
2 / 1	1.1	20800	10600	1.95	0.23	242
2 / 1	1.2	25100	12400	2	0.44	234
2 / 1	1.18	20300	10700	1.9	0.54	234

EBS = Ethylène bis stearamide : 2 fonctionnalités par mol

5

#### Exemple 4

Alliages par polymérisation

- 10 a ) Lotryl 35BA320 (coploymère éthylène acrylate de butyle à 33-37% % d'acrylate et de MFI 260-350

Le mélange (L12 + Acétanilide + NaH + Lotryl) est inerté, fondu à 160°C puis homogénéisé. Par augmentation de la température à 270 °C la polymérisation est lancée.

15

Le rapport L12/Acétanilide resp. NaH est de 1 mol %.

La taux du L12 résiduel est de ~ 0.2 %.

Produit	Analyse par GPC		
	Mn	Mw	IP
	g/mol	g/mol	
PA12	10000	25200	2.5
PA12 + 10% Lotryl	8900	24000	2.65
PA12 + 20% Lotryl	5700	18000	3.25

20

b ) PPE

Le mélange (L12 + Acétanilide + PPE) est inerté, mise à 270 °C puis homogénéisé. Dans ce mélange le NaH est introduit et la polymérisation a lieu aussitôt.

Le rapport L12/Acétanilide resp. NaH est de 1 mol %.

- 5 Mise en évidence de la polymérisation par augmentation du couple lors de la polymérisation.

c) Fibres de verre

- 10 Le mélange (L12 + Acétanilide + NaH + Fibres de verre) est inerté , mise à 160 °C puis homogénéisé. Par augmentation de la température à 270 °C la polymérisation est lancée.

Le rapport L12/Acétanilide resp. NaH est de 1 mol %.

Mise en évidence de la polymérisation par augmentation du couple lors de la polymérisation.

15

Exemple 5

4. Polymérisation en extrudeuse

- 20 a ) Le mélange réactionnel (L12+ 0.65 mol% Acétanilide+ 0.65 mol % NaH, avec Acétanilide : 1 fonctionnalité par mol) est préparé à 160 °C dans 2 réacteurs dans une atmosphère inerte et anhydre.

Ce réacteur alimente ensuite dans une façon alternée via une ligne de transfert un réacteur continu adapté (ici extrudeuse Werner 30 équipé ou non d'un pompe a engrenage en aval ou équipé ou non d'un pompe doseuse en amont) où la polymérisation a lieu à une température entre 230 et 295 °C.

- 25 Le procédé est stable pendant 100 heures.

La viscosité inhérente dans le m-cresol à 0.5 % est entre 1.40 et 1.50 dl/g.

- 30 b ) Le mélange réactionnel (L12+ 0.51 mol% EBS + 1.0 mol % NaH resp. L12+ 0.25 mol% EBS + 0.50 mol % NaH, avec EBS : 2 fonctionnalités par mol) est préparé à 160 °C dans un réacteur dans un atmosphère inerte et anhydre.

Ce réacteur alimente ensuite via une ligne de transfert un réacteur continu adapté (ici extrudeuse Clextral BC21 équipée ou non d'un pompe a engrenage

en aval ou équipée ou non d'une pompe doseuse en amont) où la polymérisation a lieu à une température entre 160 et 330 °C.

La viscosité inhérente dans le m-cresol à 0.5 % et entre 1.09 et 1.21 dl/g resp. 1.37 – 1.84 dl/g.

## REVENDICATIONS

1 Procédé de polymérisation anionique de lactames dans lequel:

(a) on met en solution dans le lactame fondu (i) un catalyseur capable de créer un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule  
5 R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être substitué par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle; cycloalkyle; La température de ce mélange réactionnel étant comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus,

10 (b) la solution de l'étape (a) est introduite dans un dispositif mélangeur puis est chauffée à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame en 15 minutes au plus.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit aussi dans l'étape (b) du lactame fondu ne contenant pas le mélange de catalyseur et de régulateur.

15 3 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus de celui de (a) soit selon une combinaison quelconque de ces possibilités.

20 4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution (a) soit dans le dispositif mélangeur de l'étape (b) soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus de celui de (a) soit selon une combinaison quelconque de ces possibilités.

25 5 Procédé de polymérisation anionique de lactames dans lequel:

(a) on met en solution dans le lactame fondu (i) un catalyseur capable de créer un lactamate et (ii) un régulateur choisi parmi les amides de formule  
30 R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être substitué par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle; cycloalkyle; cycloalkyle; La température de ce mélange réactionnel étant comprise entre la température de fusion du lactame et 15°C au dessus,

(b1) la solution de l'étape (a) est introduite dans un moule puis est chauffée à une température suffisante pour obtenir la polymérisation en masse du lactame en 15 minutes au plus.

5        6        Procédé selon la revendication 5 dans lequel on ajoute du lactame fondu ne contenant ni catalyseur ni régulateur dans l'étape (b1) en plus de la solution de l'étape (a) et ce lactame fondu est éventuellement mélangé en ligne avec celui provenant de l'étape (a) avant introduction dans le moule.

10       7        Procédé selon la revendication 5 ou 6 dans lequel la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'un ou plusieurs polymères (A) qu'on introduit soit dans la solution de l'étape (a) soit dans le moule soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus de celui provenant de (a) soit encore lors du mélange en ligne du lactame provenant de (a) et du lactame ajouté en plus de celui de (a) soit une combinaison de toutes ces possibilités.

15       8        Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 dans lequel la polymérisation du lactame s'effectue en présence d'une ou plusieurs charges qu'on introduit soit dans la solution de l'étape (a) soit dans le moule soit dans le lactame fondu qu'on ajoute en plus de celui provenant de (a) soit encore lors du mélange en ligne du lactame provenant de (a) et du lactame ajouté en plus de celui de (a) soit une combinaison de toutes ces possibilités.

20       9        Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le catalyseur est choisi parmi le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium.

25       10       Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le régulateur est choisi parmi l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acetamide, le N-éthyl-acetamide, le n-méthyl-formamide, le (4-éthoxyphényl)acétamide et les alkylènes bis amides tels que l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide.

30       11       Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le rapport du catalyseur sur le régulateur, en moles, est compris entre 0,5 et 2 et de préférence entre 0,8 et 1,2 ; le nombre de moles de régulateur étant exprimé en nombre de moles de groupements amides.

12 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion de catalyseur dans le lactame à l'étape (b1) est comprise entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de lactame et de préférence entre 0,3 et 1,5.

- 5 13 Procédé selon l'une quelconque de revendications précédentes dans lequel le lactame est le lauryllactame, la température de l'étape (a) est comprise entre 155 et 180°C et de préférence entre 160 et 170°C, la température de l'étape (b) ou (b1) est comprise entre 200 et 350°C et de préférence entre 230 et 300°C.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00749

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/18 C08G69/20 C08J5/04 C08K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 872 508 A (EMS-INVENTA) 21 October 1998 (1998-10-21) claims; examples	1, 2, 5, 9, 10
X	EP 0 786 485 A (EMS-INVENTA) 30 July 1997 (1997-07-30) claims; examples	1, 2, 5, 9, 10
X	EP 0 791 618 A (EMS-INVENTA) 27 August 1997 (1997-08-27) column 3, line 4 - line 21; claims	1-3, 5, 9, 10
X	EP 0 786 482 A (EMS-INVENTA) 30 July 1997 (1997-07-30) claims; examples	1, 2, 5, 9, 10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

04/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00749

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 291 231 A (ATO CHIMIE) 11 June 1976 (1976-06-11) cited in the application page 2, line 33 - line 34 page 3, line 3 - line 9; claim 1; example ---	1,5,9,10
X	EP 0 231 381 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES) 12 August 1987 (1987-08-12) page 7, last paragraph -page 9, last paragraph; claim 7 ---	1,4,5
X	EP 0 491 043 A (UBE NITTO KASEI CO) 24 June 1992 (1992-06-24) claims -----	1,4,5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intel Application No

PCT/FR 00/00749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0872508 A	21-10-1998	DE 19715679 A AU 6068098 A BR 9801063 A CA 2231821 A CN 1196361 A JP 10292041 A PL 325808 A US 6013758 A	22-10-1998 22-10-1998 14-12-1999 15-10-1998 21-10-1998 04-11-1998 26-10-1998 11-01-2000
EP 0786485 A	30-07-1997	DE 19603303 A AU 719521 B AU 1231597 A DE 59701455 D JP 9208689 A PL 318124 A US 5747634 A	07-08-1997 11-05-2000 31-07-1997 25-05-2000 12-08-1997 04-08-1997 05-05-1998
EP 0791618 A	27-08-1997	DE 19602638 A BR 9700769 A JP 9208712 A US 5895808 A	07-08-1997 06-10-1998 12-08-1997 20-04-1999
EP 0786482 A	30-07-1997	DE 19602683 C JP 9208690 A US 5760164 A	18-09-1997 12-08-1997 02-06-1998
FR 2291231 A	11-06-1976	NONE	
EP 0231381 A	12-08-1987	DE 3688883 A DE 3688883 T WO 8607001 A JP 5033645 B JP 63212514 A	16-09-1993 23-12-1993 04-12-1986 20-05-1993 05-09-1988
EP 0491043 A	24-06-1992	DE 69025330 D DE 69025330 T US 5310600 A WO 9200837 A	21-03-1996 05-09-1996 10-05-1994 23-01-1992



.

.

.

.

.

.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr. internationale No

PCT/FR 00/00749

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G69/18 C08G69/20 C08J5/04 C08K7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08J C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 872 508 A (EMS-INVENTA) 21 octobre 1998 (1998-10-21) revendications; exemples	1, 2, 5, 9, 10
X	EP 0 786 485 A (EMS-INVENTA) 30 juillet 1997 (1997-07-30) revendications; exemples	1, 2, 5, 9, 10
X	EP 0 791 618 A (EMS-INVENTA) 27 août 1997 (1997-08-27) colonne 3, ligne 4 - ligne 21; revendications	1-3, 5, 9, 10
X	EP 0 786 482 A (EMS-INVENTA) 30 juillet 1997 (1997-07-30) revendications; exemples	1, 2, 5, 9, 10
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 291 231 A (ATO CHIMIE) 11 juin 1976 (1976-06-11) cité dans la demande page 2, ligne 33 - ligne 34 page 3, ligne 3 - ligne 9; revendication 1; exemple -----	1,5,9,10
X	EP 0 231 381 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES) 12 août 1987 (1987-08-12) page 7, dernier alinéa -page 9, dernier alinéa; revendication 7 -----	1,4,5
X	EP 0 491 043 A (UBE NITTO KASEI CO) 24 juin 1992 (1992-06-24) revendications -----	1,4,5

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. internationale No

PCT/FR 00/00749

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0872508	A	21-10-1998	DE 19715679 A	22-10-1998
			AU 6068098 A	22-10-1998
			BR 9801063 A	14-12-1999
			CA 2231821 A	15-10-1998
			CN 1196361 A	21-10-1998
			JP 10292041 A	04-11-1998
			PL 325808 A	26-10-1998
			US 6013758 A	11-01-2000
EP 0786485	A	30-07-1997	DE 19603303 A	07-08-1997
			AU 719521 B	11-05-2000
			AU 1231597 A	31-07-1997
			DE 59701455 D	25-05-2000
			JP 9208689 A	12-08-1997
			PL 318124 A	04-08-1997
			US 5747634 A	05-05-1998
EP 0791618	A	27-08-1997	DE 19602638 A	07-08-1997
			BR 9700769 A	06-10-1998
			JP 9208712 A	12-08-1997
			US 5895808 A	20-04-1999
EP 0786482	A	30-07-1997	DE 19602683 C	18-09-1997
			JP 9208690 A	12-08-1997
			US 5760164 A	02-06-1998
FR 2291231	A	11-06-1976	AUCUN	
EP 0231381	A	12-08-1987	DE 3688883 A	16-09-1993
			DE 3688883 T	23-12-1993
			WO 8607001 A	04-12-1986
			JP 5033645 B	20-05-1993
			JP 63212514 A	05-09-1988
EP 0491043	A	24-06-1992	DE 69025330 D	21-03-1996
			DE 69025330 T	05-09-1996
			US 5310600 A	10-05-1994
			WO 9200837 A	23-01-1992



1

2